Nicht T. d. Austausch

Elektrischer Kerreffekt und Ordnungszustand in flüssiger und gasförmiger Kohlensäure

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelm-Universität zu Berlin

von

Lothar Borchert

aus Königsberg i. Pr.

Tag der Promotion: 1. März 1938
Tag der mündlichen Prüfung: 10. November 1937

Verlag von S. Hirzel in Leipzig 1938

N 113

Referenten:
Prof. Dr. H. A. Stuart
Prof. Dr. M. Czerny

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck der Physikalischen Zeitschrift, 39. Jahrgang. 1938, Nr. 4, S. 156–166
Druck: Bibliographisches Institut AG. in Leipzig

Elektrischer Kerreffekt und Ordnungszustand in flüssiger und gasförmiger Kohlensäure

Inhaltsverzeichnis

Einleitung: Der Ordnungszustand in Flüssigkeiten.

I. Teil: Meßanordnung

α) Optischer Teil

β) Elektrischer Teil

γ) Druckanordnung und Dichtemessung

II. Teil: Fehlerquellen und ihr Einfluß auf das Meßergebnis

III. Teil: Meßergebnisse

Vergleich mit der Langevin-Born-Theorie

Vergleich mit anderen Absolutmessungen der Kerrkonstanten an Kohlensäure

IV. Teil: Auswertung

Kerreffekt und Ordnungszustand

V. Teil: Zur Theorie des Kerreffektes in Flüssigkeiten

Zusammenfassung

Einleitung

Die Frage nach dem molekularen Aufbau der Flüssigkeit ist erst in den letzten Jahren aufgeworfen und ihre Lösung von den verschiedensten Seiten in Angriff genommen worden. Während wir für Kristalle den Begriff des Gitters mit festgelegten Abständen der einzelnen Moleküle untereinander und für Gase das Bild von wahllos durcheinander fliegenden Teilchen hatten, bestanden für Flüssigkeiten nur unklare, meist sogar falsche Vorstellungen. Die Möglichkeit, Gase durch stetige Druckvermehrung zu verflüssigen, sprach dafür, daß der flüssige Zustand dem gasförmigen nahe verwandt war. Man versuchte deshalb auch auf verschiedenste Weise, Zustandsgleichungen für Gase und Flüssigkeiten gemeinsam geltend abzuleiten. Hieraus übertrug man die Eigenschaften des Gases, die völlige Unordnung und die freie Beweglichkeit der Moleküle, auf die Flüssigkeit.

Hinweise auf kristalline Eigenschaften der Flüssigkeit sind schon früher von Langmuir (1) gemacht worden, doch fehlten genauere Einzelheiten.

Erst Röntgenuntersuchungen von Debye (2) und seinen Schülern, Stewart (3) und Prins (4) zeigten, daß in Flüssigkeiten eine gewisse Ordnung, ähnlich der in Kristallen, vorhanden sein müsse. Stewart führt hierfür den Begriff des „cybotactic state" ein und stellt ihn sich so vor, daß sich größere Gruppen von Molekülen bilden mit einer gewissen Ordnung im Innern, einer bestimmten Lebensdauer und fließenden Grenzen. Für die Größe einer solchen Gruppe nimmt er etwa 100–1000 Moleküle an. Dazwischen gibt es Gebiete völliger Unordnung.

Untersuchungen vor allem von Debye und Menke (5) deuten darauf hin, daß diese Ordnung zu speziell ist. Sie schließen nämlich aus dem Intensitätsverlauf gestreuter Röntgenstrahlung auf die wahrscheinlichste Dichteverteilung um ein beliebiges Molekül herum und finden, daß bestimmte Abstände und Richtungen bevorzugt werden. Es genügt offenbar zur Erklärung der Ergebnisse die allgemeinere Vorstellung, in der Umgebung eines jeden Moleküls von der Größenordnung weniger Molekülabstände eine kristallähnliche Struktur anzunehmen. An Stelle der Gruppen mit einer gewissen Ordnung wird ein allgemeiner Ordnungszustand der gesamten Flüssigkeit gesetzt. Dieselbe Auffassung folgert Magat (6) aus Beobachtungen des Ramaneffektes.

Neben diesen Untersuchungen ergaben Messungen des Kerreffektes (7) und der Lichtzerstreuung (8) die Notwendigkeit, ein verschiedenes Bild für ideale Gase und Flüssigkeiten anzunehmen. Stuart (9) hat in diesem Zusammenhang als erster auf die Möglichkeit hingewiesen, aus den Daten des Kerreffektes Aussagen über die Struktur von Flüssigkeiten und über das innere Feld zu gewinnen, und gemeinsam mit Volkmann (10) gezeigt, daß im Gegensatz zur Molekularrefraktion und zur Molekularpolarisation der Kerreffekt und der Depolarisationsgrad des molekular gestreuten Lichtes besonders empfindlich gegen Änderungen der Anisotropie des inneren Feldes bzw. des Ordnungszustandes sind.

Auch aus rein anschaulichen Gründen ist es wahrscheinlich, daß die Moleküle gewisse Vorzugslagen einnehmen müssen. Da im Kristall eine ausgeprägte Ordnung vorhanden ist, so würde beim Auflösen derselben der Raumbedarf der einzelnen Moleküle stark ansteigen und die Dichte sich sprunghaft ändern. Da aber beim Übergang fest – flüssig sich die Dichte auch nichtkugelförmiger Moleküle im allgemeinen nur sehr wenig ändert, steht den Molekülen in der Flüssigkeit nicht so viel Raum zur Verfügung, wie sie ihn bei völlig ungeordneter Verteilung beanspruchen würden.

Neuerdings haben Rehaag und Stuart (11) durch Modellversuche direkt gezeigt, daß von einer bestimmten Dichte ab bei ellipsoidförmigen Teilchen notwendig eine sehr starke gegenseitige Orientierung auftritt.

Der Ordnungszustand wird mit steigender Temperatur abnehmen, weil dann die kinetische Energie der einzelnen Teilchen größer wird und die bevorzugten Lagen mehr stört. Es ist also der vorhandene Ordnungszustand ein dynamisches Gleichgewicht zwischen dem ordnenden Streben der molekularen Wechselwirkungen und dem störenden Temperatureinfluß, dem Bewegungszustand der Moleküle. Über den Bewegungszustand können nur statistische oder ganz allgemeine Aussagen gemacht werden. Nur so viel ist sicher, daß in der Flüssigkeit keine Freiheit der Bewegung, vor allem der Rotation, wie im Gas vorhanden ist.

Zwei Begriffe sind es, die für die Betrachtung der Eigenschaften der Flüssigkeit grundlegend sind:

1. der Ordnungszustand,
2. der Bewegungszustand.

Beide sind eng miteinander verknüpft und in ihrer Größe von den zwischenmolekularen Kräften, der Dichte und der Temperatur bestimmt. Für ein tieferes Verständnis ist daher die Kenntnis der zwischen den Molekülen wirkenden

Kräfte notwendig sowie ihr Zusammenhang mit den für die Moleküle eigenen Konstanten. Hier gilt es jetzt, Klarheit und Einsicht zu schaffen. Besonders lehrreich werden Untersuchungen im Übergang fest – flüssig und gasförmig – flüssig sein, da man dann von bekannter Grundlage aus die jeweiligen Änderungen besser verstehen kann; vor allem aber im Übergang gasförmig – flüssig, weil hier die Änderungen der molekularen Kräfte besonders groß sind. Bei diesen Untersuchungen wird man Methoden anwenden, die dafür sehr empfindlich sind. Es sind dies unter anderem der Kerreffekt, der Depolarisationsgrad und der Ramaneffekt. Der Kerreffekt ist von allen diesen theoretisch am besten zu übersehen; er ist deshalb am ehesten geeignet, um an die Frage nach den molekularen Wechselwirkungen und damit nach der molekularen Struktur der Flüssigkeiten heranzukommen.

Zu diesem Zweck sind die folgenden Kerreffektmessungen an flüssiger und gasförmiger Kohlensäure begonnen worden. Es ist Kohlensäure gewählt worden, weil einmal besonders günstige Meßbedingungen vorliegen, dann aber auch kein Dipolmoment vorhanden ist und die Ergebnisse so dem Verständnis leichter zugänglich sind. Bestehende Messungen an Kohlensäure in Abhängigkeit von der Dichte sind zu ungenau, als daß man daraus eindeutig Schlüsse ziehen könnte.

Meßanordnung

α) Optischer Teil

Zur Messung ist im wesentlichen die von Szivessy (12) angegebene Methode der Absolutmessung angewandt worden.

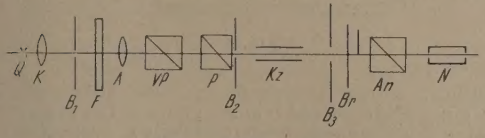

Fig. 1. Meßanordnung

Die Lichtquelle Q wird durch den Kondensor K auf die enge Spaltblende B_1 abgebildet. Von diesem Spalt wird mittels des Achromaten A ein scharfes Bild in der Ebene der Halbschattenplatte des Braceschen Kompensators Br entworfen. Vorher geht das Licht durch das Filter F, die Polarisatoren VP und P, und die Kerrzelle Kz. An ist der Analysator, N ein Beobachtungsfernrohr.

Als Lichtquelle wurde eine Zeiß-Punktlichtlampe verwendet.

Als Filter diente ein einfaches Grünfilter, dessen effektive Wellenlänge aus der Drehung einer Rohrzuckerlösung bekannter Konzentration bestimmt wurde.

Zunächst wurde die Drehung einer Rohrzuckerlösung für die Natrium-D-Linie bestimmt und dann für die zu messende effektive Wellenlänge. Man errechnet λ dann aus (13)

$$\alpha^{\lambda} = \alpha^{D}\left(\frac{0{,}325\,483}{\lambda^2} + \frac{0{,}007\,570\,03}{\lambda^4}\right),$$

wobei α^D bzw. α^λ die Drehung für die D-Linie bzw. λ sind. Die Messung ergab für die Wellenlänge $\lambda = 546\ \mathrm{m}\mu$ auf 0,5 Proz. genau.

Die das Druckrohr abschließenden Endglasplatten mußten selbst bei hohen Drucken kleine Doppelbrechungen haben, da sie sonst die Messung der durch den Kerreffekt erzeugten Doppelbrechung verfälschten. Als besonders geeignet haben sich *SF6*-Glasplatten von Schott u. Gen. Jena erwiesen. Sie wurden nach Fig. 2 mit

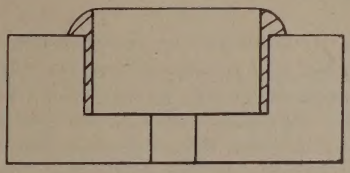

Fig. 2

Rollermasse auf eine plangeschliffene Messingauflagefläche gekittet. Die Verwendung eines elastischen Kittes hat den Vorteil, daß die Glasplatte bei Druckbelastung nur einseitig unter mechanischer Spannung lag; somit war die Gefahr größerer, vielleicht sogar ungleichmäßiger Doppelbrechung umgangen. Die Größe der Doppelbrechung betrug in keinem Falle mehr als 2 Proz. der des Kerreffektes. Um eindeutige Verhältnisse bei der Berechnung der durch den Kerreffekt hervorgerufenen Doppelbrechung zu haben, wurde der Polarisator in das Druckrohr mit eingeschlossen. Bei einer einstündigen Druckbelastung von 60 Atm. bereits wird die Kittschicht üblicher Glan-Thompson-Prismen schadhaft und damit für die Messungen unbrauchbar. Es wurden daher die Kalkspatkeile eines Glan-Prismas in einer mechanischen Fassung so gehaltert, daß das Gas allseitig an die Oberflächen gelangen konnte.

Die polarisierende Wirkung dieses Prismas beruht darauf, daß der außerordentliche Strahl an der Luftschicht total reflektiert wird. Daraus folgt, daß der Brechungsindex der zwischen den Keilen liegenden Schicht eine obere Grenze nicht überschreiten darf; sonst tritt keine Totalreflektion mehr ein, und es wirkt der Polarisator nur wie eine doppelbrechende Platte. In solchen Fällen wird der Vorpolarisator VP außerhalb des Druckrohres mit der Schwingungsrichtung parallel zu P in den Strahlengang gebracht und dadurch das Licht in der Ebene des Polarisators linear polarisiert. Der Strahl tritt dann durch die

Glasplatte ins Rohr ein. Dabei wird das Licht depolarisiert. Die dabei entstehende Komponente des außerordentlichen Strahles geht dann durch die Kerrzelle mit hindurch. Da sich jedoch sämtliche Strahlen in der Ebene der Halbschattenplatte sammeln und der außerordentliche Strahl ein seitlich verschobenes Bild gibt, kann dieses durch die Blende B_3 abgeblendet werden.

Die Blende B_2 diente dazu, das Strahlenbündel so einzuengen, daß kein Licht auf die Kondensatorplatten fiel.

Als Analysator wurde ein gutes Glan-Thompson-Prisma benutzt. Als Kompensator stand ein guter Bracescher Kompensator zur Verfügung.

β) Elektrische Anordnung

Als Spannungsquelle diente eine Wehrsen-Influenzmaschine mit Motorantrieb. Der eine Pol der Maschine war dauernd geerdet, der andere über einen Hochohmwiderstand mit der einen Kondensatorplatte verbunden. Die andere Kondensatorplatte war mit dem Druckrohr verbunden und über dieses geerdet. Um die Spannung möglichst konstant zu halten, waren drei große Leidener Flaschen parallel geschaltet. Die Spannung wurde durch ein geerdetes Spitzensystem reguliert, das einer in den Hochspannungskreis eingeschalteten Platte genähert werden konnte. Die elektrische Durchführung nach dem Druckrohr ist aus Fig. 3 ersichtlich. Durch

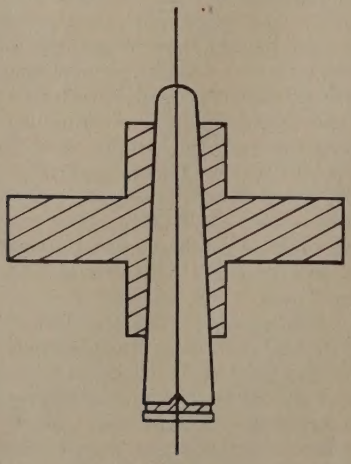

Fig. 3

einen Bernsteinkonus ist ein Messingdraht geführt, der auf der Druckseite durch eine aufgeschraubte Scheibe gehalten wird. Der Konus ist auf den Kegel des Einsatzstückes eingeschliffen. Die Dichtung zwischen Messingdurchführung und Bernstein sowie zwischen Konus und Kegel ist mit Rollermasse ausgeführt. Die Kerrzelle bestand aus vergoldeten Messingplatten, die auf Porzellanisolatoren gehalten wurden. Als Anzeigeinstrument diente ein Hochspannungsvoltmeter für Gleich- und Wechselspannung von Hartmann & Braun, das mit einem Hochspannnungswandler der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht worden ist.

γ) Druckanordnung und Dichtemessung

Die Kohlensäure wurde einer handelsüblichen Stahlflasche entnommen und strömte durch ein Trockenrohr und durch ein Ventil langsam in das Druckrohr ein.

Das Druckrohr bestand aus Messing von 5 mm Wandstärke, 40 mm Innendurchmesser und 300 mm Länge, an dessen beiden Enden Flansche zunächst aufgeschraubt und dann mit Silber verlötet waren. In den einen Flansch war die Druckdurchführung, in den anderen die elektrische Durchführung eingebaut. Die genaue Ausführung eines Rohrendes ist aus Fig. 4 ersichtlich. Dabei bedeuten B eine

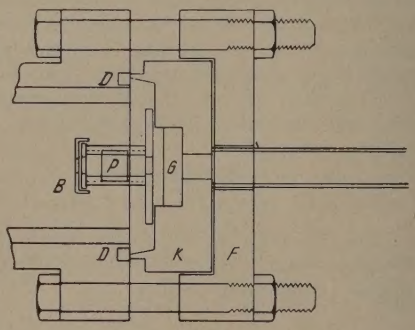

Fig. 4

Blende, P den Polarisator, G eine Glasplatte, K einen Endkopf und F einen Flansch. Der Polarisator P ist in einem Gestell fest mit K verbunden und kann in F von außen her gedreht werden. Die Dichtung ist an den Stellen D mit Blei ausgeführt worden.

Zur Messung des jeweils herrschenden Druckes diente ein Manometer für Feinmessungen von Schäffer & Budenberg von 0–150 at. Die Dichte wurde in jedem Falle besonders auf folgende Weise gemessen. Man entspannt das stark verdichtete Gas nach und nach, von Meßpunkt zu Meßpunkt, auf 1 at in einen Meßkolben mit großem Volumen, an den ein Quecksilbermanometer zur Druckmessung angeschlossen ist. Strömendes Wasser aus der Leitung hält das Gefäß auf konstanter Temperatur. Man mißt dann die Druckdifferenz $p - p'$ und die Temperatur des Bades T; kennt man jetzt das Volumen des Kolbens V, die Dichte des Gases bei p und

T_0, so läßt sich die Masse des eingelassenen Gases aus der gemessenen Druckdifferenz $p - p'$ und der Temperatur T berechnen zu:

$$M = V \cdot \frac{d_0 \cdot T_0}{T} \cdot \frac{p - p'}{p} ,$$

d_0 = Dichte des Gases bei T_0 und p.
Rückwärts kann man bei bekanntem Volumen des Druckrohres die Anfangsdichte und die jeden Zwischenpunktes bestimmen. Die Ausmessung des Dichtemeßkolbens und des Druckrohres wurde einmal direkt, dann aber auch durch mehrmalige Vergleichsmessungen mit bekannten Dichten vorgenommen.

Fehlerquellen und ihr Einfluß auf das Meßergebnis

Kompensator

Der Fehler bei der Eichung der Kompensatorplatte beträgt 1,5 Proz.

Aus der Einstellgenauigkeit meiner Messungen folgt maximal ein Fehler von 1 Proz., der durch Meßschwierigkeiten gerade im kritischen Gebiet verursacht ist.

Für die Berechnung der Doppelbrechung aus den Einstellungen ist die von Bergholm (14) angegebene Näherungsformel benutzt worden:

$$\Delta\lambda = \frac{\delta}{\sin 2\varphi} (\sin 2\alpha - \sin 2\alpha') .$$

Dabei bedeuten δ die Doppelbrechung der Kompensatorplatte, α bzw. α' die aus den Einstellungen p_i berechneten Größen.

$$2\alpha = \frac{\pi}{2} - (p_2 - p_1) = (p_3 - p_2) - \frac{\pi}{2}$$

$$= \frac{\pi}{2} - (p_4 - p_3) = (p_1 - p_4) - \frac{\pi}{2} .$$

Die Fehler durch Benutzung dieser Näherungsformel sind im Bereich der gemessenen Kerrkonstanten kleiner als 0,5 Proz.

Da die Doppelbrechung für kleine Größen additiv ist (15), kommt bei dem angewendeten Verfahren kein weiterer Fehler hinzu.

Justierung

Zunächst wird die Schwingungsrichtung des Analysators unter 45° zur Senkrechten gebracht; dann wird der Polarisator darauf eingekreuzt. Alsdann werden die Platten des Kondensators parallel zu einem Fadenpendel ausgerichtet. Der Winkel zwischen den Platten und der Schwingungsrichtung des Polarisators muß dann 45° betragen. Der maximal hierbei auftretende Fehler wird 1° nicht überschreiten. Das bedeutet im Endergebnis weniger als 0,1 Proz. Die Schwingungsrichtung des Analysators hat auf die Berechnung der Doppelbrechung keinen Einfluß. Etwaige Verdrehungen des Druckrohres beim Verschrauben können keine Fehler verursachen, da ja Polarisator und Kondensatorplatten mit dem Druckrohr fest verbunden sind.

Kondensator

Der Plattenabstand wurde auf 0,7 Proz. genau gemessen.

Voltmeter

Das Hartmann-Braun-Instrument wurde mit einem Hochspannungswandler der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht. Der hierbei auftretende Fehler wird kleiner als 0,1 Proz. sein. Bei der Ablesung der Spannung war bei 20 kV auf 100 V zu schätzen. Hierbei tritt ein Ablesefehler von 0,25 Proz. ein.

Temperatur

Zur Konstanthaltung der Temperatur wurde das Druckrohr dauernd von Wasser umspült, das einem Thermostaten entnommen wurde. Das Bad wurde elektrisch geheizt und konnte mit einem Toluolregler auf 0,1° C konstant gehalten werden. Die Temperaturschwankungen im Druckrohr waren wesentlich geringer. Die Temperatur konnte, wie Versuche zeigten, im fließenden Wasser statt im Druckrohr selbst gemessen werden. Sämtliche Temperaturen wurden auf ein von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichtes Thermometer bezogen. Die Temperatur kann lediglich Fehler bei der Berechnung der Kerrkonstanten verursachen. Doch sind diese Fehler zu vernachlässigen.

Die Wellenlänge ist auf 0,5 Proz., die Dichte auf 1 Proz. genau gemessen worden.

Zur Berechnung des Kerreffektes gilt:

$$B = \frac{\Delta\lambda \cdot a^2}{L V^2} = \frac{(n^2+2)^2}{n} \cdot \left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 \cdot \frac{\pi N_L d}{3\lambda M} (\Theta_1 + \Theta_2) .$$

Setzt man die gefundenen Fehler in die Formel ein, so ergibt sich, daß B auf 7 Proz. absolut genau gemessen worden ist. Die relative Genauigkeit beträgt 2,5 Proz.

Meßergebnisse

Es ist die Kerrkonstante von gasförmiger und flüssiger Kohlensäure in Abhängigkeit von

Tabelle I

Kerrkonstante der Kohlensäure bei verschiedenen Dichten und Temperaturen für $\lambda = 546\ m\mu$

$t°$ C	d g/cm³	$B \cdot 10^{10}$	$t°$ C	d g/cm³	$B \cdot 10^{10}$
0,2	0,93	177	29,9	0,089	13,4
	0,95	184		0,109	15,9
	0,97	190		0,152	23,8
				0,171	26,7
7,6	0,057	10,9		0,228	36,4
	0,12	21,9		0,31	53,8
	0,88	171		0,63	110
	0,92	179		0,67	119
	0,96	186		0,73	127
12	0,84	160	34	0,085	11,2
	0,86	162		0,150	22,9
	0,91	170		0,202	31,8
21	0,099	14,4		0,267	44,2
	0,139	21,8		0,331	59,9
	0,178	28,0		0,39	77,9
	0,20	33,3		0,50	91,2
	0,76	137		0,64	109
	0,77	140		0,69	116
	0,83	150		0,73	126
25,1	0,125	19,4	40,1	0,096	13,6
	0,186	29,9		0,146	21,5
	0,24	35,1		0,204	31,0
	0,71	125		0,334	54,7
	0,74	130		0,40	67,5
	0,79	138		0,55	93,0

der Dichte bis zu Drucken von 100 Atm. hinauf bei 0°, 8°, 12°, 21°, 25°, 29,9° unterhalb, und oberhalb des kritischen Punktes bei 34° und 40° C gemessen worden. Es wurde die wasserfreie, handelsübliche Kohlensäure aus Stahlflaschen benutzt. Zur Trocknung wurde sie durch ein halb mit Kalziumchlorid, halb dicht mit Watte gefülltes Stahlrohr geleitet. Bevor das Druckrohr gedichtet wurde, strömte eine Zeitlang Kohlensäure hindurch; dann wurde flüssige Kohlensäure eindestilliert und bei Messungen im Gase vorher verdampft. Messungen mit Luft vermischter Kohlensäure ergaben eine Verkleinerung der Kerrkonstanten, wie zu erwarten war.

In Tabelle I sind die gemessenen Kerrkonstanten für die verschiedenen Temperaturen und Dichten zusammengestellt.

Vergleich mit der Langevin-Born-Theorie

Im hinreichend verdünnten Gase gibt es einen experimentell gesicherten Zusammenhang zwischen meßbaren Größen und gewissen Molekülkonstanten. Nach Langevin (16) und Born (17) ist die Kerrkonstante B

$$B = \frac{(n^2+2)^2}{n} \cdot \left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 \cdot \frac{\pi N_L d}{3\lambda M} (\Theta_1 + \Theta_2)$$

$$\Theta_1 = \frac{1}{45\,kT}\left[(a_1-a_2)(b_1-b_2) + (a_2-a_3)(b_2-b_3) + (a_3-a_1)(b_3-b_1)\right]$$

$$\Theta_2 = \frac{2}{45\,k^2T^2}\left[(\mu_1^2-\mu_2^2)(b_1-b_2) + (\mu_2^2-\mu_3^2)(b_2-b_3) + (\mu_3^2-\mu_1^2)(b_3-b_1)\right],$$

n Brechungsindex, ε Dielektrizitätskonstante, N_L Loschmidtsche Zahl, d Dichte, a_i elektrische Hauptpolarisierbarkeiten, b_i optische Hauptpolarisierbarkeiten, k Boltzmann-Konstante, T absolute Temperatur. Da Kohlensäure dipollos und rotationssymmetrisch ist, vereinfacht sich dies zu

$$B = \frac{(n^2+2)^2}{n}\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 \cdot \frac{\pi \cdot N_L d}{3\lambda M} \cdot \frac{2}{45\,kT}(a_1-a_2)(b_1-b_2) = C \cdot \frac{(n^2+2)^2}{n}\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 \cdot \frac{d}{T},$$

d. h. bis auf den Faktor $\frac{(n^2+2)^2}{n} \cdot \left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2$ geht die Kerrkonstante mit der Dichte d und mit $1/T$. Es soll nun die Dichte- und Temperaturabhängigkeit geprüft werden.

Dichteabhängigkeit

Die Meßpunkte bei 0,2°; 7,6°; 12°; 21°; 25,1°; 29,9° und 34° C lassen sich im ganzen Dichtebereich durch die von der Theorie geforderte Funktion nicht darstellen. Die C-Werte ändern sich nach Wahl des Ausgangspunktes. Der richtige Wert müßte der Ableitung der Formel entsprechend aus einer Messung im idealen Gaszustand bestimmt werden. Da wegen der Kleinheit der Doppelbrechung nur bis zu 20 Atm. herab gemessen werden konnte, ist aus keinem der eigenen Meßwerte bei diesen Temperaturen die Konstante zu errechnen. Jedoch folgen bei 40° C die Meßwerte bis zur Dichte $d = 0{,}4$ g/cm³ der Langevin-Born-Theorie; deshalb ist hieraus C bestimmt worden. Es ergibt sich

$$C = 4{,}8 \cdot 10^{-6} \quad \text{und} \quad B = 0{,}25_5 \quad \text{für} \quad \lambda = 589\ m\mu,$$
$$t = 17{,}5°\,\text{C} \quad \text{und} \quad p = 1\ \text{Atm}.$$

Bei diesen sowie allen anderen Berechnungen in dieser Arbeit sind für die Brechungsindizes die

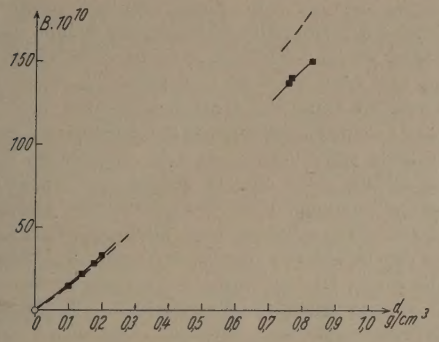

Fig. 5. Dichteabhängigkeit der Kerrkonstanten B für 21° C.

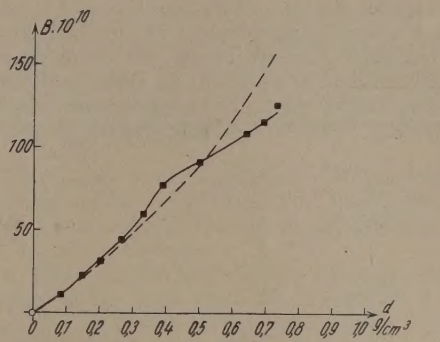

Fig. 7. Dichteabhängigkeit der Kerrkonstanten B für 34° C.

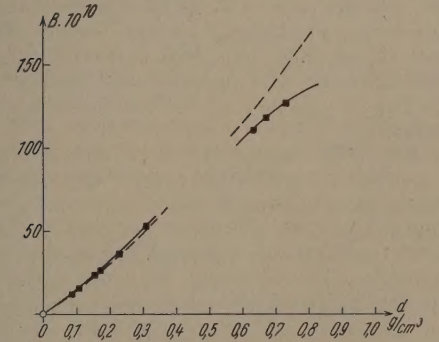

Fig. 6. Dichteabhängigkeit der Kerrkonstanten B für 29,9° C.

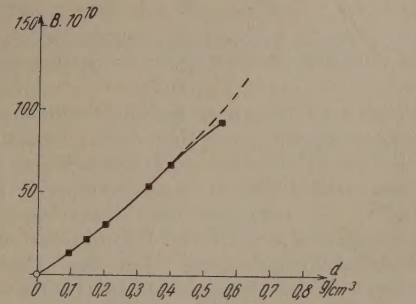

Fig. 8. Dichteabhängigkeit der Kerrkonstanten B für 40° C.

Angaben von Philips (18), für die Dielektrizitätskonstanten die von Keyes und Kirkwood (19) benutzt worden. Der eigene Meßwert für B liegt um 6,5 Proz. höher als ein von Szivessy in gasförmiger Kohlensäure bei 1 Atm. gemessener Wert. Das ist eine sehr gute Übereinstimmung, der Unterschied liegt innerhalb der Fehlergrenzen. In den Fig. 5–8 ist B in Abhängigkeit von der Dichte für $t = 21°$, 29,9°, 34° und 40° C aufgetragen; dazu sind die nach der obigen Formel errechneten Werte durchbrochen mit eingezeichnet[1]).

Vergleicht man die Meßergebnisse bei verschiedenen Temperaturen unterhalb und oberhalb des kritischen Punktes, so zeigen sie alle denselben charakteristischen Verlauf; das deutet auf einen stetigen Übergang vom Gase zur Flüssigkeit hin. Die Meßpunkte liegen bis etwa zur Dichte $d = 0{,}4$ g/cm³ höher als die errechneten Werte und danach tiefer.

1) Benutzt man den Wert von Szivessy als Ausgangswert für die Berechnung von C, so ändert sich an dem Wesen der Darstellung nichts; nur die Größe der Abweichungen verschiebt sich.

Temperaturabhängigkeit

Für die flüssige Kohlensäure beim Sättigungsdruck ist die Temperaturabhängigkeit gemessen worden. Ihr gegenüber ist der für die gleiche Dichte und Temperatur jeweils nach der Theorie errechnete Wert in Tabelle II zusammengestellt

Tabelle II
Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstanten bei flüssiger Kohlensäure beim Sättigungsdruck

$T°$ K	d g/cm³	B, 10^{10} (gem.)	B. 10^{10} (ber.)	Abweichungen in %
263,5	0,98	195	258	24,2
273,2	0,93	178	235	23,2
280,3	0,88	171	214	20,5
284,8	0,84	160	199	18,5
293,9	0,76	140	169	17,0
298,1	0,70	125	145	13,8
302,9	0,60	105	117,5	10,2

und in Fig. 9 gezeichnet. Man sieht, daß die Kerrkonstante einem anderen Temperaturgesetz

gehorcht. Sie fällt schwächer ab als mit $1/T$, d. h. die Abweichungen von der Theorie nehmen mit steigender Temperatur ab. Für die gasförmige Kohlensäure ist oberhalb der kritischen Temperatur bei 34° und 40° C gemessen worden. Aus den Fig. 7 und 8 ersieht man, daß für die gleichen

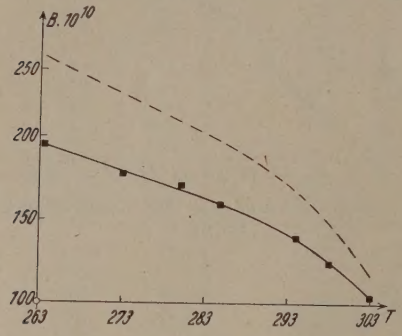

Fig. 9. Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstanten bei flüssiger Kohlensäure beim Sättigungsdruck.

Dichten die Abweichungen für die höhere Temperatur jeweils kleiner sind, daß also mit steigender Temperatur die theoretischen Werte immer mehr erreicht werden; derart, daß bei 40° bis zur Dichte $d = 0{,}4$ g/cm³ der Gang der Kerrkonstanten innerhalb der Fehlergrenze mit der Theorie übereinstimmt. Aus den Messungen folgt, daß die Langevin-Born-Theorie in der Form, wie sie für verdünnte Gase abgeleitet ist, für verdichtete Gase und Flüssigkeiten keine Gültigkeit mehr besitzt.

Vergleich mit anderen Absolutmessungen der Kerrkonstanten an Kohlensäure

Die erste Messung am Gase bei 1–2 Atm. Druck ist von Szivessy (12) gemacht worden. Er findet

$$B = 0{,}24 \cdot 10^{-10} \quad \text{für} \quad \lambda = 589\,\text{m}\mu\,,$$
$$t = 17{,}5°\,\text{C} \quad \text{und} \quad p = 1\,\text{at}.$$

Die Abhängigkeit der Kerrkonstanten vom Druck hat Lyon (20) zum ersten Male untersucht. Er mißt bei 18° C im Bereich von 10 bis 50 Atm. und findet die Langevin-Born-Theorie bestätigt.

Seine Meßanordnung ist die für Absolutmessungen von Szivessy (12) angegebene. Er verschließt das Druckrohr mit zwei gewöhnlichen Glasplatten und hat den Polarisator außerhalb des Druckrohres. Da er übliche Glasplatten benutzt, erhält er mit steigender Druckbelastung immer größere Doppelbrechungen, so daß sie mitunter die Doppelbrechung der Kompensatorplatte seines Brace übersteigen. In solchen Fällen kompensiert er mit einem Hilfsglimmer die Summe der Doppelbrechungen der beiden Glasplatten zu Null. Er liest dann die Einstellungen mit und ohne Feld ab und berechnet dann die Doppelbrechung des Kerreffektes nach der von Bergholm angegebenen Näherungsformel. Seine Methode setzt voraus, daß die Doppelbrechungen additiv sind. Das ist jedoch nur für kleine Doppelbrechungen oder für solche mit gleichen Verzögerungsachsen richtig. Die Doppelbrechungen der belasteten Glasplatten sind aber keinesfalls klein, sie sind etwa 10–100mal größer als die des gemessenen Kerreffektes. Die Hauptverzögerungsachsen können aber auch nicht übereinstimmen, da sie in einer Glasplatte unter einem beliebigen Winkel, bei einer Glimmerplatte aber unter 90° stehen; dann aber auch, weil sich die Achsen in Glasplatten bei Druckbelastung verschieben können. Seine Meßmethode ist daher fehlerhaft und seine Ergebnisse falsch. Der von ihm gemessene Wert ist um den Faktor 3 kleiner als der von Szivessy gefundene.

Mit einer neuen Methode haben dann Stevenson und Beams (21) die Dichteabhängigkeit untersucht. Sie messen im Dichtebereich von 0,08–0,18 g/cm³ bei 20°, 34° und 40° C. Um die Fehler durch die Spannung in den Endplatten zu vermeiden, schließen sie beide Nicols in das Druckrohr mit ein und messen dann mit einer Photozelle, die durch die Doppelbrechung zwischen den gekreuzten Nicols erzeugte Aufhellung. Aus dem Verhältnis zu der Intensität bei parallelen Nicols errechnen sie die Doppelbrechung zu

$$\text{tg}^2\frac{\delta}{2} = \frac{I}{I'}$$

I Intensität der Doppelbrechung, I' Intensität bei parallelen Nicols.

Ihre Ergebnisse geben sie nur in einer Skizze an. Sie tragen B in Abhängigkeit von der Dichte d auf und finden, daß im gemessenen Bereich die B-Werte genähert auf einer Geraden liegen, die aber für $d = 0$ nicht den Wert $B = 0$, sondern einen negativen Wert ergibt. Sie berechnen dann die in ihrem Bereich nach der Langevin-Born-Theorie zu erwartende relative Änderung der Kerrkonstanten und finden sie angenähert mit der Messung in Übereinstimmung. Dafür, daß die Gerade nicht durch den Nullpunkt geht, finden sie keine Erklärung, sondern wollen weitere Messungen in einem größeren Dichtebereich abwarten. Wenn man durch die entsprechenden Werte der eigenen Messungen eine Gerade legt, würde sie ähnlich verlaufen und für $d = 0$ nicht durch den Nullpunkt, sondern durch einen negativen B-Wert gehen.

Bruce (22) verbessert diese Anordnung, indem er einmal den Polarisator durch eine doppelbrechende Platte und den Analysator durch ein total reflektierendes Prisma ersetzt. Damit vermeidet er Schwierigkeiten mit den Nicols und kann zu höheren Drucken übergehen. Er mißt bei verschiedenen Temperaturen in einem Dichtebereich von 0,08–0,32 g/cm³. Aus seinen Ergebnissen schließt er auf die Richtigkeit der Langevin-Born-Theorie und schlägt für kleine Kerrkonstanten die Messung bei hohen Drucken vor. Nach den eigenen Messungen erscheint diese Methode noch nicht sicher, wenigstens nicht für alle Gase gültig. Eine Absolutmessung, die er bei 34,6° C und 0,1775 g/cm³ macht, ergibt für die Kerrkonstante B nach der Theorie umgerechnet

$$B = 0{,}28 \cdot 10^{-10} \quad \text{für} \quad \lambda = 589\,\text{m}\mu\,,$$
$$t = 17{,}5^\circ\,\text{C} \quad \text{und} \quad p = 1\,\text{at}\,;$$

das sind 17 Proz. höher als der von Szivessy im Gase gemessene Wert.

Vergleicht man jedoch seinen Beobachtungswert mit den unter den gleichen Meßbedingungen aus den eigenen Messungen gefundenen, so liegt er nur noch um 5 Proz. höher; das spricht für den aus den eigenen Messungen gefundenen Verlauf. Seine Messungen werden von seinem Lehrer Beams (23) und auch von Quarles (24) als vorläufig bezeichnet und können daher für eine quantitative Auswertung nicht benutzt werden.

Mit der von Bruce verbesserten Anordnung prüft dann Quarles (24) die Wellenlängenabhängigkeit der Kerrkonstanten und findet den nach der Langevin-Born-Theorie verlangten Verlauf

$$B = C \cdot \frac{(n^2+2)^2}{n} \cdot \left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 \cdot \frac{1}{\lambda}$$

mit seinen Messungen am besten in Übereinstimmung. Doch erhält er bei der Berechnung der C aus Messungen bei verschiedenen Dichten im Bereich von 0,1–0,2 g/cm³ Abweichungen, die sich aus Meßfehlern nicht erklären lassen; er schließt auf irgendeinen unbekannten systematischen Einfluß, berechnet dann den Absolutwert der Kerrkonstanten aus einem Mittel aller C und erhält

$$B = 0{,}249 \cdot 10^{-10} \quad \text{für} \quad \lambda = 589\,\text{m}\mu\,,$$
$$t = 17{,}5^\circ\,\text{C} \quad \text{und} \quad p = 1\,\text{at}.$$

Das sind 4 Proz. höher als der von Szivessy angegebene Wert. Ein Vergleich mit den eigenen Messungen unter den gleichen Beobachtungsbedingungen läßt sich nicht ziehen, da Quarles nur einen Mittelwert angibt. Doch entspricht der höhere Wert dem aus den eigenen Messungen gefundenen Verlauf der Kerrkonstanten, ebenso die Abhängigkeit von C von der Dichte.

Kerreffekt und Ordnungszustand

Wie bereits früher ausführlich gezeigt ist [(9), (10)], versagt die für ideale Gase abgeleitete Langevin-Born-Theorie für Flüssigkeiten vollständig. Man kann dem auf zweierlei Weise Rechnung tragen:

1. Man schreibt den Molekülen in der Flüssigkeit eine andere Anisotropie der Polarisierbarkeit zu; das wird aber kaum dem physikalischen Sachverhalt entsprechen.

2. Man berücksichtigt bei der Ableitung der Theorie bisher vernachlässigte Einflüsse, vor allem die molekularen Wechselwirkungen, die durch die dichte Packung der Moleküle in der Flüssigkeit bedingt werden. Von hier aus ist ein Abnehmen der Kerrkonstanten mit der Dichte, d. h. ein Abnehmen der Anisotropie der Polarisierbarkeit, aus der Tatsache zu verstehen, daß die Moleküle gewisse bevorzugte Lagen zueinander einnehmen. Es besitzen nämlich zwei parallel gelagerte, langgestreckte Moleküle infolge der induzierten entgegengesetzt gerichteten Dipole eine geringere Anisotropie, als wenn sie in beliebiger Lage wären. So kann eine Verminderung der Kerrkonstanten in jedem Falle durch das Eintreten einer bestimmten molekularen Ordnung erklärt werden.

Jedoch läßt sich bei dipollosen Stoffen, bei denen die Verhältnisse einfacher als bei Dipolen liegen sollten, aus dem vorhandenen Material noch kein einheitliches Bild entwerfen. In Tabelle III sind die bisher an dipollosen Stoffen

Tabelle III

Stoff	$B_{\text{gem}}\,10^9$	$B_{\text{ber}}\,10^9$	$v = \frac{B_{\text{ber}}}{B_{\text{gem}}}$	T	
Schwefelkohlenstoff	36,3	71,2	1,96	293	2)
Tetrachlorkohlenstoff	8,4	4,43	0,506	293	2)
Benzol	4,07	12,8	3,15	293	2)
p-Xylol	8,16	18,3	2,23	293	2)
Cyclohexan	5,95	11,4	1,92	293	1)
n-Heptan	7,6	36,9	4,95	293	2)
n-Oktan	8,7	42,6	4,95	293	2)
n-Dodekan	13,5	78,3	5,8	293	1)
Kohlensäure	19,5	25,8	1,3	263,5	
Sauerstoff	22,38	30,3	1,35	90,15	3)
Stickstoff	8,06	20,6	2,56	77,40	3)

im Gase und gleichzeitig in der Flüssigkeit gemessenen Kerrkonstanten und ihre Abweichungen gegen die Theorie zusammengestellt. Bei fast

1) Unveröffentl. Messungen von H. A. Stuart.
2) Tabelle V aus Zeitschr. f. Phys. **83**, 455, 1933.
3) Guillien, C. R. **200**, 1840, 1935. Der zugrunde gelegte Wert der Kerrkonstanten im Gase ist aus dem Depolarisationsgrad berechnet. Benutzt man die von Breazeale (Phys. Rev. **40**, 237, 1935) gemessenen Werte, so erhöht sich das Verhältnis bei Sauerstoff auf 1,5, bei Stickstoff auf 2,9.

allen Stoffen ist die aus dem Gaswerte für die Dichte der Flüssigkeit errechnete Kerrkonstante mehrere Male so groß als die dort wirklich gemessene; es liegt also in diesen Flüssigkeiten ein hoher Grad der molekularen Ordnung vor. Ausnahmen bilden Tetrachlorkohlenstoff, Kohlensäure und Sauerstoff. Daß die Kerrkonstante für flüssigen Tetrachlorkohlenstoff größer als erwartet ausfällt, läßt sich daraus erklären, daß die vier sich im Gase aufhebenden Partialmomente *C-Cl* sich in der Flüssigkeit infolge der molekularen Wechselwirkungen keineswegs mehr kompensieren. Bei Sauerstoff und Kohlensäure stimmen die theoretisch errechneten Werte fast mit den gemessenen überein. Wie weiter unten gezeigt wird, folgt dieses Ergebnis bei Kohlensäure aus dem Vorhandensein zweier sich überlagernder, entgegengesetzt gerichteter Effekte: einmal einer Komplexbildung und dann einer sich erhöhenden Ordnung der gesamten Flüssigkeit.

Da die vorhandene Ordnung stark temperaturbedingt ist, versagt in den meisten Fällen die theoretisch abgeleitete Temperaturabhängigkeit: Mit steigender Temperatur nimmt die Kerrkonstante in der Regel schwächer ab als mit $1/T$. Stickstoff und Sauerstoff folgen aber auffallenderweise dem theoretischen Temperaturgesetz (25). Um diese Ergebnisse verstehen zu lernen, müssen weitere Messungen an Gasen bis zur Dichte der Flüssigkeit hinauf ausgeführt werden.

Nunmehr sollen die Ergebnisse an Kohlensäure betrachtet werden. Aus den Messungen folgt: bis etwa zur Dichte $d = 0{,}4$ g/cm³ liegen die Meßpunkte über den theoretischen und dann darunter. Die Meßwerte steigen also zunächst stärker an als die Theorie voraussagt und dann weniger. Diese Abweichung muß dadurch bedingt sein, daß die Nachbarmoleküle näher aneinander gerückt sind, denn das ist das einzige, was sich am gasförmigen Zustand, für den die Theorie streng gilt, geändert hat. Durch diese Annäherung können aber infolge der molekularen Wechselwirkungen höchstens Momente induziert werden, die den Kerreffekt verkleinern. Für den Anstieg gibt es nur folgende Erklärung: die Kohlensäuremoleküle lagern sich zu Komplexen zusammen. Wegen der Ladungen der Atome $\bar{O}\text{—}\overset{++}{C}\text{—}\bar{O}$ ist ein verlagerter Typ $\begin{matrix} O\text{—}C\text{—}O \\ O\text{—}C\text{—}O \end{matrix}$ wahrscheinlich. Diese Doppelmoleküle brauchen keinesfalls zeitlich beständig zu bleiben; es ist nur nötig, daß im Mittel immer die gleiche Zahl vorhanden ist. Da durch die molekularen Wechselwirkungen im allgemeinen B verkleinert wird, soll durch folgende Rechnung gezeigt werden, daß ein derartiges Doppelmolekül eine größere Anisotropie besitzt als zwei einzelne Moleküle. Wir haben 2 Molekültypen vor uns: B soll für das einfache Molekül, B' für das Doppelmolekül gelten. Es ist B/B' für zwei Kohlensäuremoleküle bei derselben Temperatur und Dichte

$$\frac{B}{B'} = \frac{1}{2}\frac{(a_1' - a_2')(b_1' - b_2')}{(a_1 - a_2)(b_1 - b_2)}.$$

Es sollen nun die a_i' bzw. b_i' des Doppelmoleküls aus den a_i bzw. b_i des einfachen Moleküls berechnet werden. Man erhält (26) für das von k in i von diesen verschiedenen Atomen induzierte Moment

$$m = \sum_i \alpha_i \left| \mathfrak{F} + \sum_k \left[-\frac{\alpha_k \mathfrak{F}}{r_{ik}^3} + \frac{3\alpha_k \cdot \mathfrak{r}_{ik}}{r_{ik}^5} (\mathfrak{F} \cdot \mathfrak{r}_{ik}) \right] \right| = \alpha \cdot \mathfrak{F}.$$

wobei a_i, a_k die Polarisierbarkeiten der betrachteten Atome, r_{ik} den Abstand des k-ten vom i-ten Atom, $\mathfrak{r}_{ik}$ den Vektor von dem i-ten nach dem k-ten Atom hin bedeuten. In erster Näherung kann man dann für die Polarisierbarkeit jedes einzelnen Atoms des Kohlensäuremoleküls in Richtung von a_i $\frac{a_i}{3}$ ansetzen. Trägt man dies und für die Abstände r_{ik} die Zahlenwerte $r_{2,4} = 2{,}2$ ÅE, $r_{2,5} = 2{,}5$ ÅE, $r_{5,6} = 3{,}2$ ÅE in die obige Formel ein und berechnet die b_i genau ebenso wie die a_i, so erhält man für $B/B' \approx 2$.

Bestände die Kohlensäure nur aus Doppelmolekülen, so wäre die Kerrkonstante angenähert doppelt so groß. Eine solche Komplexverbindung läßt auf ein großes Quadrupolmoment des Kohlensäuremoleküls schließen. Man findet jetzt für den Anstieg im ersten Teil der Kurven die Erklärung, daß sich eine zunehmende Zahl von Komplexmolekülen bildet. Daß diese Zahl bei gleicher Temperatur mit steigender Dichte abnimmt, ist unwahrscheinlich

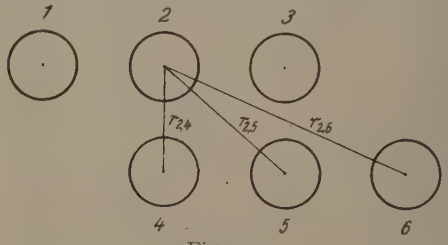

Fig. 10.

da die gleiche kinetische Energie wirksam ist. Es ist also der dann gefundene Abfall bei großen Dichten auf eine Erhöhung der Ordnung zurückzuführen. Infolge der molekularen Wechselwirkungen werden dann Momente in den Mole-

külen erzeugt, die die Anisotropie verkleinern. Weiterhin spricht für einen Ordnungszustand die Tatsache, daß mit steigender Temperatur die Abweichungen von der Langevin-Born-Theorie und damit von dem idealen Gaszustand geringer werden. Anschaulich läßt sich das als eine Zerstörung vorhandener Vorzugslagen deuten. Ebenso läßt sich der Abfall der Abweichungen mit wachsender Temperatur bei gleichen Dichten durch ein Auflösen einer vorhandenen Ordnung darstellen. Es ist dann die Zahl der Komplexmoleküle, für diesen ganz speziellen Ordnungszustand, temperaturabhängig. Sicher ist genügend weit vom kritischen Punkt entfernt der Ordnungszustand in gewissen Dichtebereichen so weit aufgehoben, daß die Langevin-Born-Theorie gilt. Daraus, daß bereits im Gase und bei nicht sehr hohen Drucken oberhalb der kritischen Temperatur Abweichungen vorhanden sind, kann man schließen, daß eine gewisse Ordnung nicht nur in Flüssigkeiten, sondern auch in Gasen vorhanden sein muß. Das zeigt wieder den stetigen Übergang vom Gas zur Flüssigkeit. Eine Berücksichtigung des Einssußes der bei diesen Betrachtungen wahrscheinlich gemachten Komplexbildung auf die Größen in der Langevin-Born-Formel ist quantitativ nicht möglich. Qualitativ kann man aber den gefundenen Verlauf verstehen.

Folgende physikalische Tatsachen scheinen aus den Messungen des Kerreffektes an Kohlensäure sicher zu sein. Das Kohlensäuremolekül besitzt ein starkes Quadrupolmoment und neigt zu Komplexbildung. Zur Prüfung dieses Sachverhaltes sollen einige weitere Tatsachen herangezogen werden. In der Thermodynamik gibt es bekanntlich Klassen chemisch gleichartiger Stoffe, die der korrespondierenden Zustandsgleichung sehr gut folgen. Wohl (27) findet nun bei einer derartigen Einteilung, daß Kohlensäure mit starken Dipolgasen wie HCl, SO_2 und CH_3Cl zu derselben Klasse gehört. Er schließt daraus auf ein vorhandenes starkes Quadrupolmoment, wie es bereits aus den Kerreffektmessungen gefolgert werden konnte.

Einen direkten Vergleich der Ergebnisse des Kerreffektes gibt es mit denen der Lichtzerstreuung, da beide von der Anisotropie des einzelnen Moleküls abhängen (28).

Messungen des Depolarisationsgrades an Kohlensäure durch Volkmann (29) in Abhängigkeit vom Druck bis zu 45 at zeigen ebenfalls einen Anstieg, wie er beim Kerreffekt gefunden wurde[1]).

In Flüssigkeiten findet man bei der Photometerkurve gestreuter Strahlung zu beiden Seiten einer Rayleigh-Linie einen kontinuierlich sich anschließenden Intensitätsabfall, der mit dem flüssigen Zustand zusammenhängen muß. Um die Frage nach deren Zustandekommen zu klären, hat Weiler (30) diese Linienverbreiterung an gasförmiger Kohlensäure in Abhängigkeit vom Druck untersucht. Da bereits gefunden war (31), daß bei 5 at die nach der Theorie zu erwartende scharfe Struktur der verschobenen Streustrahlung verwaschen ist, legt er den Hauptwert darauf, den genauen Intensitätsverlauf festzustellen. Er findet, daß bei 15 at auf beiden Seiten der Rayleigh-Linien ein ausgeprägtes Maximum der Intensität vorhanden ist, das mit wachsendem Druck schwächer wird und bei 50 at. bereits verschwunden ist; dieser Verlauf ähnelt dem in Flüssigkeiten gefundenen. Die Rayleigh-Linie selbst zeigt keine Druckverbreiterung (32), so daß der gefundene Intensitätsverlauf allein durch Änderungen der Intensität der verschobenen Streustrahlung zu erklären ist. Als Ursachen für die Änderung des Verlaufs kommen hauptsächlich Stoßverbreiterung und Komplexbildung in Frage, da bei der geringen Dichte ($d \approx 0{,}18$ g/cm³) eine Erklärung durch Rotationsbehinderung oder quasikristalline Struktur unwahrscheinlich ist. Kappler (33) zeigt nun, daß der Einfluß der Stoßverbreiterung allein nicht ausreicht, den bei kleinen Rotationsfrequenzen gefundenen Intensitätsanstieg zu verstehen. Aus den Messungen der Kerrkonstanten bei denselben Bedingungen folgt, daß ein Teil der vorhandenen Kohlensäuremoleküle sich zu Doppel- oder Mehrfachmolekülen verbindet. Überträgt man diesen Sachverhalt auf die verschobene Streustrahlung, so folgt, daß durch die Vergrößerung des Trägheitsmomentes infolge der Komplexbildung kleinere Rotationsfrequenzen neu auftreten müssen, die eine Vermehrung der Streuintensität in der Nähe der Rayleigh-Linie zur Folge haben. Dadurch wird die Zahl der einfachen Kohlensäuremoleküle vermindert und das seitlich gefundene Maximum geschwächt. Damit wäre qualitativ eine Möglichkeit der Erklärung gegeben, was jedoch nicht ausschließt, daß andere Zusammenhänge hierfür verantwortlich sind, zumal die Theorien den Einfluß zwischenmolekularer Kräfte auf die Intensität nicht angeben können.

Zur Theorie des Kerreffektes in Flüssigkeiten

Man beobachtet im allgemeinen in der Flüssigkeit kleinere Kerrkonstanten als aus den Messungen im Gase nach der Theorie zu erwarten ist. Es sind nun mehrere Versuche unternommen worden, durch geeignete Abänderungen die Gültigkeit der Theorie auf Flüssigkeiten

1) Der aus dem Depolarisationsgrad gefundene Anstieg der Anisotropie ist im Vergleich zu dem aus der Kerreffektmessung errechneten stärker, was bei diesen geringen Dichten schwer zu verstehen ist.

auszudehnen. Da sich die meisten als unzureichend erwiesen haben (9), (10), sollen nur die neuesten erwähnt werden.

Debye (34) geht von folgender Vorstellung aus: in einer Flüssigkeit ist wegen der dichten Raumerfüllung und eines gewissen Ordnungszustandes eine freie Rotation des einzelnen Moleküls nicht mehr möglich. Die Moleküle sind elastisch gekoppelt und führen nur noch Drehschwingungen um eine Achse aus, die durch die Umgebung festgelegt ist. Er setzt nun für diese räumliche Behinderung eine Energie an, die von der Verdrehung des Moleküls gegen diese Vorzugsachse abhängt. Sie ist gleich der Arbeit, das Molekül um einen bestimmten Winkel gegen diese Achse zu verdrehen. Mit diesem Ansatz lassen sich theoretisch eine Reihe von Tatsachen verstehen, die bis dahin ungeklärt blieben, z. B. Sättigung der Dielektrizitätskonstanten, Verminderung der Molekularpolarisation und der Kerrkonstanten (35) bei Dipolmolekülen in Flüssigkeiten. Neben diesem Behinderungspotential wird sicher noch die Anisotropie des inneren Feldes eine Rolle spielen, deren Einfluß von Stuart (36) und Volkmann (10) und neuerdings eingehend von Müller (37) diskutiert worden ist. Leider ist das Beobachtungsmaterial noch zu dürftig und die Einsicht in die Zusammenhänge noch zu gering, um schon heute eine wirklich brauchbare Theorie des Kerreffekts in Flüssigkeiten entwickeln zu können.

Zusammenfassung

Es wird eine Apparatur beschrieben, mit der der Kerreffekt bei verdichteten Gasen gemessen werden kann. Messungen an flüssiger und gasförmiger Kohlensäure zeigen, daß im Gaszustand oberhalb der kritischen Temperatur die molekulare Langevinsche Orientierungstheorie die Beobachtungen bis zu Dichten von der Größenordnung der kritischen Dichte richtig wiedergibt. Es zeigt sich ferner, daß im flüssigen Zustande in der Nähe der kritischen Dichte die Abweichungen sehr klein, nämlich von der Größenordnung 10 Proz. sind. Mit wachsender Dichte und abnehmender Temperatur werden die Abweichungen sowohl im flüssigen wie im gasförmigen Zustand größer, was auf den Ordnungszustand der Moleküle bei dichter Packung und die daraus folgende Anisotropie des inneren Feldes zurückzuführen ist. Der Gang der Abweichungen in der Nähe des kritischen Punktes deutet darauf hin, daß noch ein zweiter Effekt, nämlich eine Komplexbildung von Typus

$$\bar{O}—\overset{++}{C}—\bar{O} \qquad \bar{O}—\overset{++}{C}—\bar{O}$$

vorhanden ist.

Meinem Lehrer und Kameraden Prof. Dr. H. A. Stuart bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie seine stete Hilfsbereitschaft und Unterstützung zu aufrichtigem Dank verpflichtet. Ebenso gilt mein Dank dem Universitätsbund der Universität Königsberg, der die für den Aufbau der Apparatur nötigen Mittel zur Verfügung stellte.

Literaturverzeichnis

1) Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848, 1917.
2) Debye, Ann. d. Phys. **46**, 809, 1915.
3) Vgl. Stewart, Rev. mod. Phys. **2**, 116, 1930.
4) Prins, Zeitschr. f. Phys. **56**, 617, 1929; **71**, 445, 1931.
5) Debye und Menke, Physik. Zeitschr. **31**, 797, 1930; Debye und Menke, Ergebn. d. techn. Röntgenkunde **2**, 1, 1931; Menke, Physik. Zeitschr. **33**, 593, 1932.
6) Magat, Trans. Farad. Soc. **33**, 114, 1937; Gross und Vuks, Nature **135**, 100, 998, 1935; Gross und Vuks, Journ. de phys. **7**, 113, 1936.
7) Bergholm, Ann. d. Phys. **65**, 128, 1921; Lyon und Wolfram, Ann. d. Phys. **63**, 739, 1920; Stuart, Zeitschr. f. Phys. **63**, 533, 1930.
8) Rao, Ind. Journ. Phys. **2**, 7, 1927.
9) Stuart, Zeitschr. f. Phys. **63**, 533, 1930; Stuart, Ergebn. d. exakten Naturwiss. **10**, 163, 1931.
10) Stuart und Volkmann, Zeitschr. f. Phys. **83**, 461, 1933.
11) Rehaag und Stuart, Physik. Zeitschr. **38**, 1027, 1937.
12) Szivessy, Zeitschr. f. Phys. **26**, 326, 1924.
13) Vgl. Schönrock, Handb. d. Exp.-Phys. **19**, 722, 1928.
14) Bergholm, Ann. d. Phys. **43**, 9, 1914.
15) Szivessy, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **57**, 49, 1937.
16) Langevin, Radium **7**, 249, 1910.
17) Born, Ann. d. Phys. **55**, 177, 1918.
18) Philips, Proc. Roy. Soc. (A) **97**, 225, 1920.
19) Keyes und Kirkwood, Phys. Rev. **36**, 759, 1930.
20) Lyon, Zeitschr. f. Phys. **28**, 287, 1924.
21) Stevenson und Beams, Phys. Rev. **38**, 133, 1931.
22) Bruce, Phys. Rev. **44**, 682, 1933.
23) Beams, Phys. Rev. **43**, 1044, 1933.
24) Quarles, Phys. Rev. **46**, 692, 1934.
25) Guillien, C. r. **200**, 1840, 1935.
26) Otterbein, Physik. Zeitschr. **35**, 249, 1934.
27) Wohl, Zeitschr. f. phys. Chem. **133**, 305, 1928, und Bodenstein-Festband.
28) Gans, Zeitschr. f. Phys. **17**, 353, 1923.
29) Volkmann, Ann. d. Phys. **24**, 457, 1935.
30) Weiler, Ann. d. Phys. **23**, 493, 1935.
31) Houston und Lewis, Proc. Nat. Acad. Sc. **17**, 229, 1931.
32) Kappler und Weiler, Ann. d. Phys. **25**, 279, 1936.
33) Kappler, Ann. d. Phys. **25**, 272, 1936.
34) Debye, Physik. Zeitschr. **36**, 100, 1935.
35) Friedrich, Physik. Zeitschr. **38**, 318, 1937.
36) Stuart, Hand- u. Jahrbuch der chem. Physik Bd. 10, III erscheint 1938.
37) Müller, Phys. Rev. **50**, 547, 1936.

Berlin, I. Physikalisches Institut der Universität.

Lebenslauf

Ich, Lothar Borchert, bin am 13. April 1914 als Sohn des Landwirts Richard Borchert in Adlig-Luttkenwalde, Kreis Osterode, Ostpreußen, geboren. Ich besuchte die Realschule zu Wehlau und das Reformrealgymnasium auf der Burg zu Königsberg i. Pr. Vom Sommerhalbjahr 1932 ab studierte ich Naturwissenschaften an der Albertus-Universität zu Königsberg. Diese Dissertation ist in den Jahren 1935 bis 1937 im 2. Physikalischen Institut der Universität Königsberg ausgeführt worden.